

## Liaison chimique

### I- Généralités

Les chapitres précédents ont fait l'objet de l'étude d'un atome considéré isolé. Mais en réalité, à l'exception des gaz rares, les atomes sont souvent associés sous forme de molécules ou d'ions dans des cristaux. L'association des atomes, forme de composés chimiques, est basée sur la théorie de la liaison chimique. Celle-ci, concernant principalement la structure électronique des molécules, doit répondre à de nombreuses questions :

- la raison pour laquelle les atomes réagissent entre eux,
- l'existence de  $H_2$  et non pas  $H_3$  par exemple,
- l'existence de l'hélium sous forme atomique He et non pas  $He_2$ ,
- pourquoi la forme géométrique de  $CO_2$  est linéaire alors que  $H_2O$  est coudée,
- pourquoi  $BF_3$  est plane alors que  $NH_3$  est pyramidale,

L'explication de ces faits est à rechercher dans le comportement des électrons échangés entre les atomes constituant la molécule. La répartition de ces électrons, dits électrons de valence, sur les orbitales moléculaires, constitue la structure électronique des molécules.

Il existe deux types de liaison chimique forte qui unissent les atomes : la liaison covalente et la liaison ionique.

#### I-1- La liaison covalente

La liaison covalente, très stable, est la mise en commun d'électrons d'énergies identiques ou voisines par deux atomes d'électronégativités assez proches.

On rencontre ce type de liaison dans des molécules telles que  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $F_2$ ,  $NH_3$ , ..., les composés organiques et dans certains cristaux tel que le diamant.

##### I-1-1- Formation de la liaison chimique

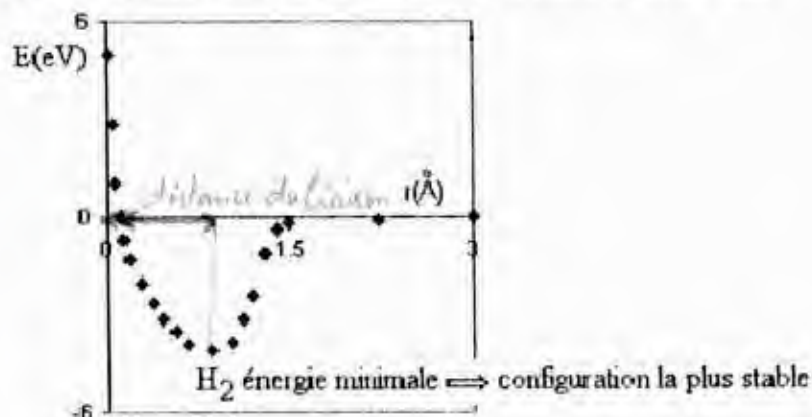
Soit le cas le plus simple, la molécule  $H_2$  où deux types d'interactions peuvent se manifester entre les 2 atomes d'hydrogène :

- la répulsion entre les nuages électroniques d'une part et entre leurs noyaux d'autre part,
- l'attraction entre le nuage électronique d'un atome et le noyau de l'autre.

Quand les deux atomes sont très loin l'un de l'autre, il n'y a pas de liaison entre eux. En se rapprochant, ils s'attirent mutuellement et fortement au fur et à mesure que la distance séparant leurs noyaux diminue : dans ce cas l'attraction l'emporte sur la répulsion. Quand cette distance devient très petite c'est la répulsion qui l'emporte. Ainsi, il doit exister une position d'équilibre où les deux effets se compensent et les nuages électroniques des deux

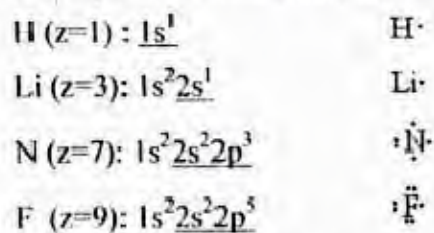
atomes se recouvrent. Si les électrons peuvent s'échanger entre les deux atomes, il y a stabilisation du système total et formation d'une liaison chimique. Plus le domaine de recouvrement est important, plus la liaison est forte; C'est le PRINCIPE DU RECOUVREMENT MAXIMUM.

La formation de la molécule  $H_2$  est illustrée par la variation de l'énergie potentielle du système  $H-H$  en fonction de la distance entre leurs noyaux.



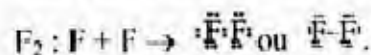
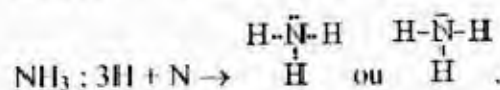
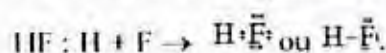
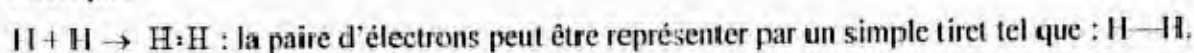
### I-1-2- Diagramme de Lewis

C'est la représentation des électrons de valence par des points autour du symbole chimique de l'élément considéré :



Ainsi, Lewis a pu expliquer la liaison covalente par la mise en commun entre les 2 atomes liés d'une paire d'électrons formées par les 2 électrons provenant chacun d'un atome.

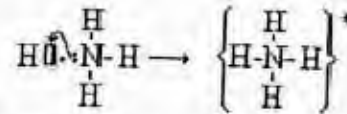
Exemple:



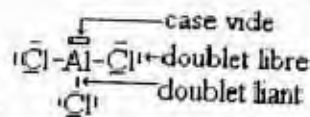
Dans certains cas, la paire d'électrons peut être fournie par l'un des 2 atomes ; c'est la liaison par covalence dative ou liaison de coordination :  $A:\ddot{B} \rightarrow A-B$



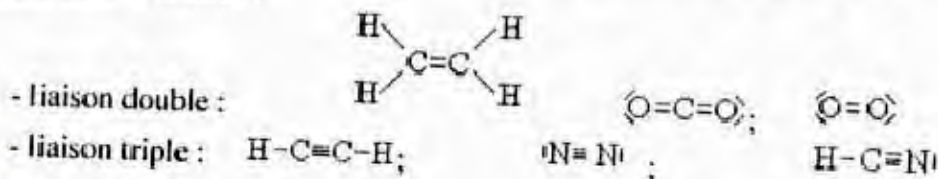
Exemple :  $\text{H}\ddot{\text{O}}:\ddot{\text{Cl}}\rightarrow\text{H}-\ddot{\text{Cl}}:$



Pour former une liaison de covalence il faut que les 2 atomes possèdent tous les 2 un électron libre ou l'un possède une paire d'électrons libre et l'autre une case vide. La paire ou doublet d'électrons assurant les liaisons sont dits liants. Ceux qui n'assurent pas de liaisons sont dits non-liants ou paire libre ou doublet n. Il peut aussi subsister des cases vides.



Dans certaines molécules, plus d'une paire d'électrons peuvent être mises en jeu dans la liaison entre 2 atomes :



### I-1-3-Règle de l'octet

La règle de l'OCTET proposée par LEWIS fait appel aux électrons pour expliquer la liaison chimique : les atomes qui s'associent en molécules ont une configuration électronique stable formée de 2 (pour H) ou 8 électrons périphériques, par exemple l'azote dans  $\text{NH}_3$ . Mais il existe de très nombreuses exceptions :  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{SF}_6$ ,  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{SF}_6$ , ...

### I-1-4- Rupture d'une liaison covalente

La rupture d'une liaison covalente peut se produire de manière que chacun des 2 atomes conserve l'un des électrons du doublet liant : c'est l'homolyse. Dans d'autre cas, l'un conserve le doublet liant et l'autre se retrouve avec une case vide : c'est l'heterolyse.

La rupture des liaisons peut se faire sous l'effet de la chaleur : c'est la thermolyse, ou sous l'effet de la lumière : c'est la photolyse.

## II- La théorie ondulatoire de la liaison chimique

### II- 1- Introduction

Le concept de Lewis, où la liaison covalente est la mise en jeu d'un doublet d'électrons entre 2 atomes liés, se trouve en défaut devant l'existence d'un certain nombre de composés chimiques n'obéissant pas à la règle de l'octet. Ce concept a été complété par la théorie ondulatoire de la liaison chimique. Celle-ci consiste en le recouvrement de 2 orbitales atomiques (OA) donnant naissance à une orbitale moléculaire (OM).

Comme dans le cas de l'atome isolé ; chaque électron d'une molécule est décrit par une fonction d'onde, dite OM, solution de l'équation de Schrödinger :  $\text{H}\Phi=\text{E}\Phi$ .



Le carré de cette fonction représente la densité de probabilité de l'OM.

A chaque OM est associé un niveau d'énergie plus faible que celles des 2 atomes séparés. La molécule est donc plus stable que les 2 atomes non liés.

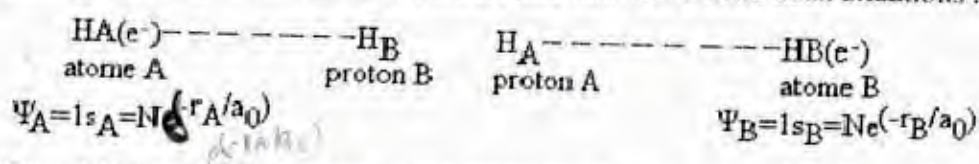
Le peuplement des niveaux d'énergie d'une molécule suit les mêmes principes que ceux appliqués à un atome isolé (remplissage progressif des OM d'énergie croissante, le respect de la règle de Hund pour les niveaux de même énergie et le principe d'exclusion de Pauli).

Deux types de molécules diatomiques feront l'objet de cette théorie : molécules homonucléaires, où les 2 atomes sont identiques : type  $A_2$  ( $H_2$ ,  $F_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ , ... ) et molécules hétéronucléaires : type  $AB$  ( $CO$ ,  $NO$ ,  $HF$ , ...).

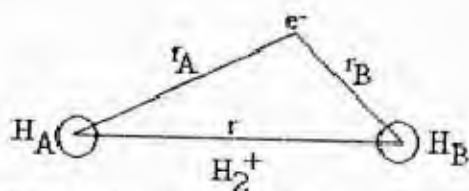
## II- 2- Application de la théorie des OM aux molécules diatomiques ( $H_2^+$ )

Pour la résolution de l'équation de Schrödinger d'une molécule, on utilise une approximation dite : combinaison linéaire des OA, CLOA. Cette méthode permet de traiter d'une façon relativement simple et rigoureuse le cas du plus simple, l'ion moléculaire  $H_2^+$ .

On considère, dans un premier temps, le système  $H_2^+$  dans lequel les deux protons  $H_A$  et  $H_B$  sont éloignés à une distance  $r$  infinie. Le système peut alors être décrit par un atome d'hydrogène et un proton sans interaction entre eux. On a donc deux situations :



Quand l'atome d'hydrogène  $H$  est assez proche du proton  $H^+$ , il y a formation de l'ion monoélectronique  $H_2^+$ . Le nuage électronique est distribué de manière équitable sur les deux noyaux.



- Lorsque l'électron se trouve au voisinage du proton  $H_A$ , l'influence de  $H_B$  est négligeable alors l'électron est décrit sensiblement par l'OA  $\Psi_A$ .
- Lorsque l'électron se trouve au voisinage du proton  $H_B$ , l'influence de  $H_B$  est négligeable alors l'électron est décrit sensiblement par l'OA  $\Psi_B$ .

Par conséquent l'OM  $\Phi$ , qui décrit le mouvement de l'électron est la combinaison linéaire des deux OA  $\Psi_A$  et  $\Psi_B$ :  $\Phi = a_1 \Psi_A + a_2 \Psi_B$ .  $a_1$  et  $a_2$  sont les coefficients de normalisation ou poids statistiques de  $\Psi_A$  et  $\Psi_B$  (ils représentent en quelque sorte le temps séjourné par l'électron au voisinage de chaque proton).

$a_1^2$  (respectivement  $a_2^2$ ) indique la probabilité avec laquelle on peut dire que l'électron de l'ion  $H_2^+$  soit décrit par  $\Psi_A$  (respectivement  $\Psi_B$ ). Comme les deux noyaux sont identiques, alors :  $a_1^2 = a_2^2 \Leftrightarrow a_1 = \pm a_2 \Rightarrow$  il en résulte deux combinaisons linéaires des deux OA  $\Psi_A$  et  $\Psi_B$  :

$$\Phi_1 = a(\Psi_A + \Psi_B) \quad \text{et} \quad \Phi_2 = a'(\Psi_A - \Psi_B).$$

Soit à calculer les coefficients de normalisation de  $\Phi_1$  et  $\Phi_2$  :

Les OM  $\Phi_1$  et  $\Phi_2$  sont normées :

$$\int_{\text{esp}} \Phi_1^2 dv = \int_{\text{esp}} a^2 (\Psi_A + \Psi_B)^2 dv = 1 \Leftrightarrow a^2 (\int_{\text{esp}} \Psi_A^2 dv + \int_{\text{esp}} \Psi_B^2 dv + 2 \int_{\text{esp}} \Psi_A \Psi_B dv) = 1;$$

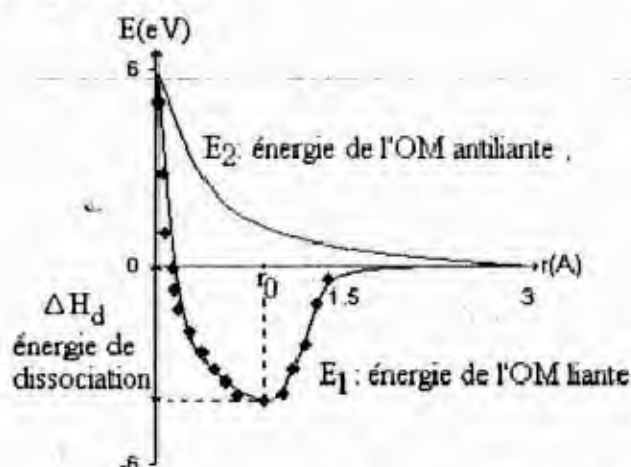
$s = \int_{\text{esp}} \Psi_A \Psi_B dv$  : appelée intégrale de recouvrement. Elle dépend de la distance entre les 2 noyaux et prend de faibles valeurs. Comme les OA  $\Psi_A$  et  $\Psi_B$  sont également normées, alors :

$$\int_{\text{esp}} \Psi_A^2 dv = \int_{\text{esp}} \Psi_B^2 dv = 1 \Rightarrow a^2(1 + 1 + 2s) = 1 \Leftrightarrow 2a^2(1 + s) = 1 \Leftrightarrow a^2 = 1/2(1 + s)$$

$$\Rightarrow a = 1/[2(1 + s)]^{1/2}. \text{ La normalisation de } \Phi_2 \text{ conduit à : } a' = 1/[2(1 - s)]^{1/2}.$$

$$\text{Donc : } \Phi_1 = 1/[2(1 + s)]^{1/2} (\Psi_A + \Psi_B) \quad \text{et} \quad \Phi_2 = 1/[2(1 - s)]^{1/2} (\Psi_A - \Psi_B)$$

La résolution de l'équation de Schrödinger  $H\Phi = E\Phi$ , conduit au calcul de l'énergie associée à chacune des deux OM :  $\Phi_1 \rightarrow E_1$  et  $\Phi_2 \rightarrow E_2$ . L'évolution de ces énergies en fonction de la distance internucléaire,  $r$ , est donnée par la courbe de potentielle moléculaire représentée sur la figure suivante.



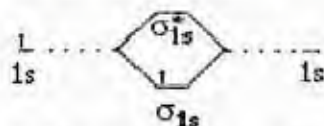
$E_1$ , nulle à l'infinie, s'abaisse lorsque  $r$  diminue pour passer par un minimum où l'ion  $H_2^+$  est stable :  $\Phi_1$  est l'OM liante noté  $\sigma$ . Par contre,  $E_2$  s'élève et déstabilise le système :  $\Phi_2$  est l'OM antiliante noté  $\sigma^*$ .

L'OM est dénommée  $\sigma$  car elle présente une symétrie de révolution (recouvrement axial) autour de l'axe joignant les deux noyaux. Les deux OM construites à partir d'OA de type  $s$  sont notées  $\sigma_s$  et  $\sigma_s^*$ .

## II-2- 1- Diagramme énergétique des OM de $H_2^+$ :



La structure électronique des molécules est la disposition des électrons disponibles dans les OM d'énergie croissante. Ce qu'on peut, également, représenter par un diagramme énergétique, tel que:



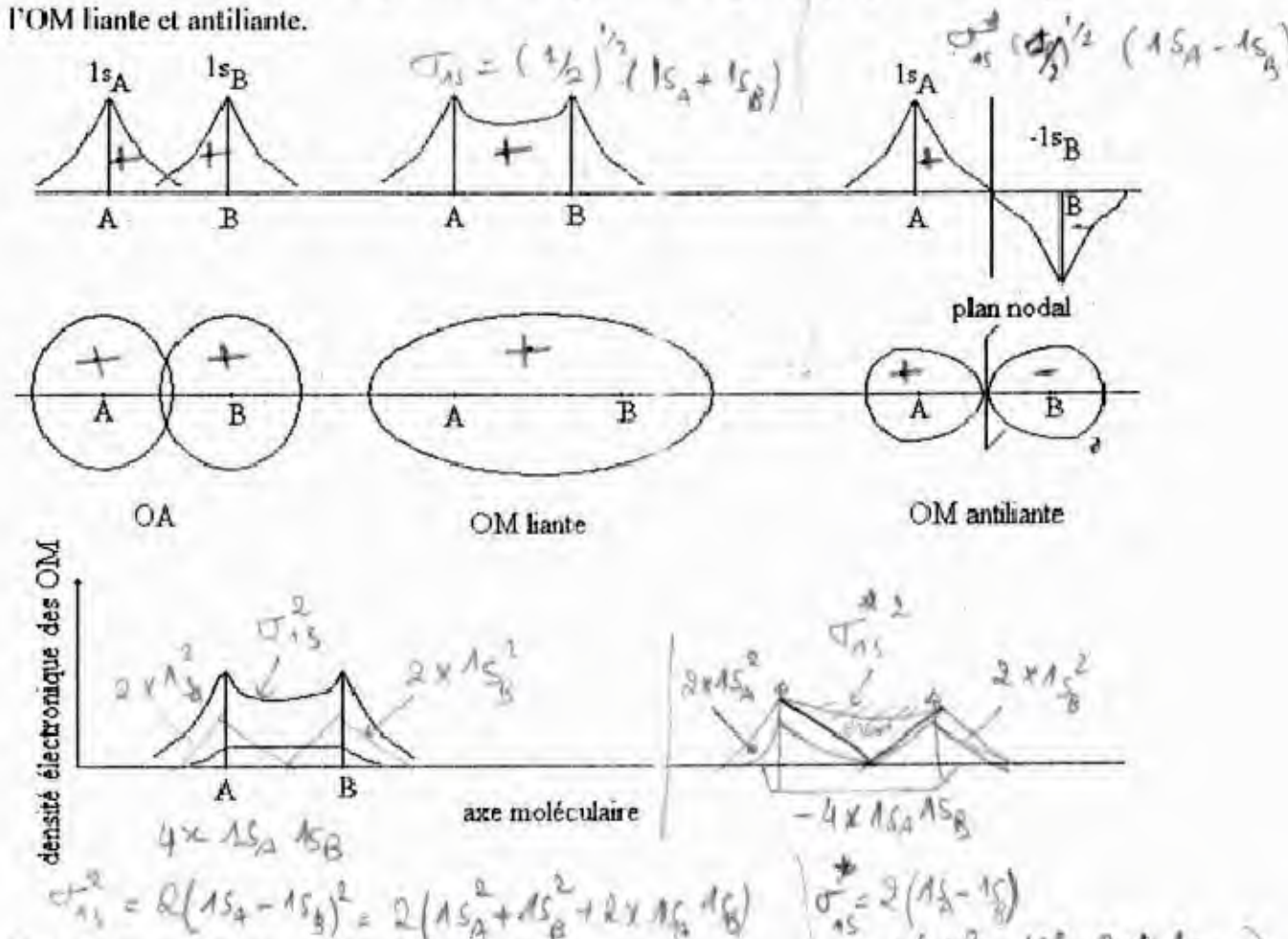
## II-2- 2- Représentation des OM de $H_2^+$ :

Pour représenter graphiquement les OM de  $H_2^+$  nous avons négligé la valeur assez faible de l'intégrale de recouvrement,  $s$ . Les fonctions d'onde  $\sigma_s$  et  $\sigma_s^*$  deviennent alors :

$$\sigma_{1s} = (1/2)^{1/2} (1s_A + 1s_B) \quad \text{et} \quad \sigma_{1s}^* = (1/2)^{1/2} (1s_A - 1s_B).$$

On remarque que  $\sigma_s^* = 0$  pour  $r_A = r_B$ , celle-ci présente donc un plan nodal.

Du point de vue de la liaison chimique, c'est la représentation de la densité électronique qui est intéressante car, elle permet de comprendre l'origine physique de la formation de l'OM liante et antiliante.



## II-2-3- Caractéristique de la liaison chimique

On définit pour chaque liaison chimique les grandeurs suivantes :

a- nombre ou indice de liaison :  $i$

Par analogie avec le concept de Lewis, une liaison correspond à 2 électrons. On définit le nombre de liaison par :  $i = 1/2(n - n^*)$  ; où  $n$  présente le nombre d'électrons situés dans les OM liantes et  $n^*$  celui des OM antiliantes. Un édifice moléculaire est d'autant plus stable que la différence  $(n - n^*)$  est grand.

b- longueur d'une liaison : l

C'est la distance internucléaire d'équilibre.  $l$  est d'autant plus petit que  $i$  est grand.

c- Energie de dissociation :  $\Delta H_d$

C'est l'énergie qu'il faut fournir à la molécule à l'état gazeux pour la dissocier en atomes gazeux.  $\Delta H_d$  augmente avec l'indice de liaison.

d- Magnétisme.

Le comportement d'une substance(atome, molécule ou ion) placée dans un champ magnétique peut être : diamagnétique (les particules sont repoussées par ce champ) ou paramagnétique (attirées par ce champ).

Une particule paramagnétique est caractérisée par un moment magnétique :  $\mu = [x(x+2)]^{1/2} \mu_B$ .

$x$  : le nombre d'électron célibataires ;  $\mu_B$  magnéton de Bohr.

La mesure des moments magnétiques permet d'obtenir des informations expérimentales sur la structure électronique.

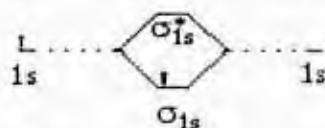
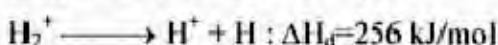
**II-2-4- Exemples de molécules ou ion moléculaire: (à partir de la 1<sup>ère</sup> période) :**

a-  $H_2^+$  :

-la structure électronique :  $(\sigma_{1s})^1$

-le nombre de liaison :  $i = 1/2$

-longueur de liaison :  $l = 1.06 \text{ \AA}$



b-  $H_2$  :

-la structure électronique :  $(\sigma_{1s})^2$

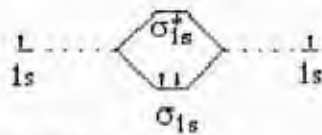
-le nombre de liaison :  $i = 1$

-longueur de liaison :  $l = 0.74 \text{ \AA}$

$\Delta H_d = 432 \text{ kJ/mol}$

On remarque que  $l(H_2) < l(H_2^+)$  et  $\Delta H_d(H_2) > \Delta H_d(H_2^+)$





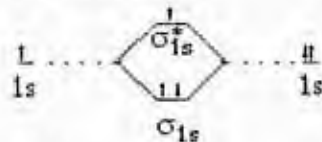
c-LiHe<sup>+</sup> :

-la structure électronique :  $(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^1$

-le nombre de liaison :  $i=1/2$

-longueur de liaison :  $l=1.08\text{\AA}$

$\Delta H_d=251\text{ kJ/mol}$



c-LiHe<sub>2</sub><sup>+</sup> :

-la structure électronique :  $(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2$

-le nombre de liaison :  $i=0$

-longueur de liaison ?

$\Delta H_d$  ?

l'indice de liaison de l'He est nul donc la molécule He<sub>2</sub> n'existe pas.

### II-2-5-Molécules diatomiques homonucléaires : Type A<sub>2</sub> (à partir de la 2<sup>ème</sup> période) :

De la même façon dont on a combiné les OA 1s, on peut combiner également les OA 2s entre elles, 2p entre elles ainsi que parfois 2s avec 2p. On obtient une séquence d'OM d'énergie croissante. Nous allons traiter les molécules de type A<sub>2</sub> constituées des éléments de la 2<sup>ème</sup> période de la classification périodique. Ce sont les OA de valence qui interviennent dans la formation de la liaison chimique :

$\Lambda(2s_A, 2p_x, 2p_y, 2p_z)$  et  $\Lambda'(2s_A, 2p_x, 2p_y, 2p_z)$

Seules les OA d'énergies peu différentes et ayant les mêmes éléments de symétrie qui peuvent se recouvrir pour donner des OM. Il peut y avoir une combinaison s-s, p-p ou s-p (cette interaction peut avoir lieu dans le cas des atomes de  $z \leq 7$ ).

**a-les OM  $\sigma_z$  :**

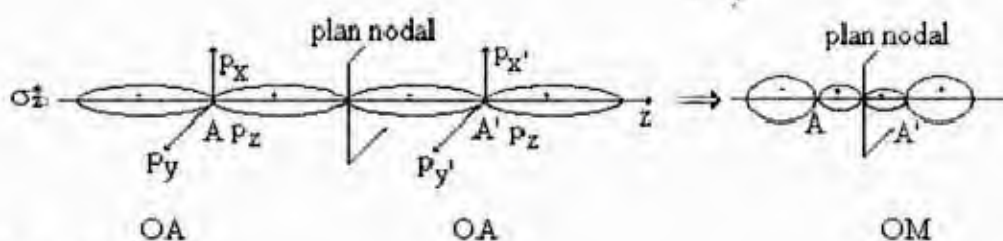
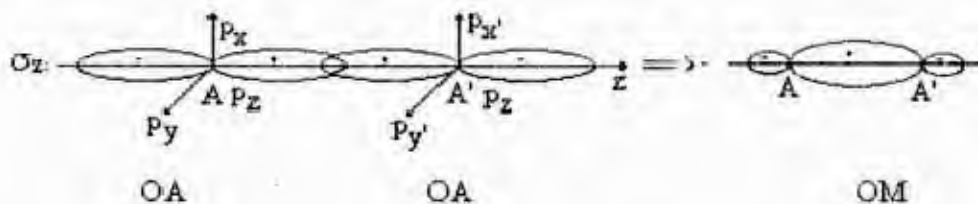
On obtient 2 OM,  $\sigma_{2s}$  et  $\sigma_{2s}^*$ , par le recouvrement axial des 2 OA 2s :

$$\sigma_{2s} = (1/2)^{1/2}(2s_A + 2s_A') \quad \text{et} \quad \sigma_{2s}^* = (1/2)^{1/2}(2s_A - 2s_A').$$

Le recouvrement des 2 OA ( $2p_z$  et  $2p_z'$ ) se fait suivant l'axe des z et conduit à 2 OM :

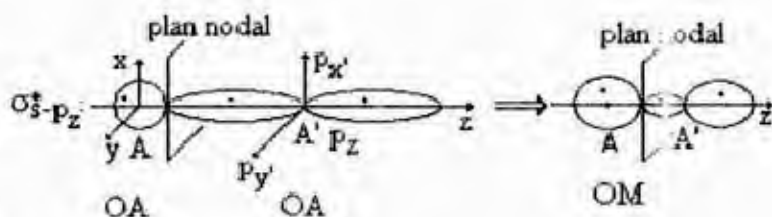
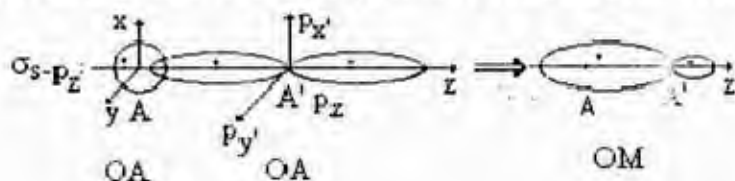
$$\sigma_z = (1/2)^{1/2}(2p_z + 2p_z') \text{ liante} \quad \text{et} \quad \sigma_z^* = (1/2)^{1/2}(2p_z - 2p_z') \text{ antiliante.}$$





**b-les OM  $\sigma_{s-pz}$  :**

Le recouvrement axial n'est possible qu'entre les OA  $2s$  et  $2p_z$  :



**c-les OM  $\pi$  :**

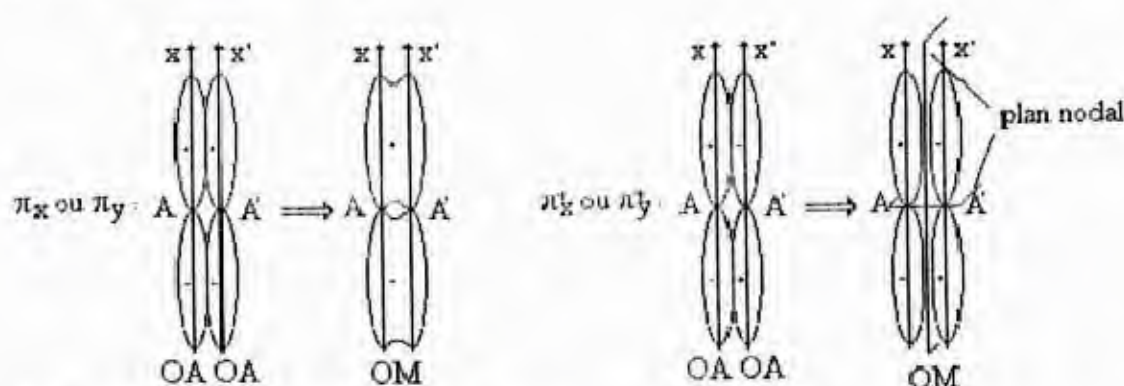
Les OA ( $2p_x$  et  $2p_x'$ ) ont des axes de symétrie parallèles, elles peuvent se recouvrir latéralement pour donner naissance à 2 OM de type  $\pi$  :

$$\pi_x = (1/2)^{1/2}(2p_x + 2p_x') \text{ liante} \quad \text{et} \quad \pi_x^* = (1/2)^{1/2}(2p_x - 2p_x') \text{ antiliante.}$$

Ce recouvrement est peu important, par conséquent il conduit à une liaison relativement faible. Cette liaison est dénommée  $\pi$  car elle est antisymétrique dans la révolution autour de l'axe  $AA'$  (càd change de signe par rotation de  $180^\circ$  autour de  $AA'$ ).

Les OA ( $2p_y$  et  $2p_y'$ ) conduisent également à 2 OM :

$$\pi_y = (1/2)^{1/2}(2p_y + 2p_y') \text{ liante} \quad \text{et} \quad \pi_y^* = (1/2)^{1/2}(2p_y - 2p_y') \text{ antiliante.}$$



#### d-Structure électronique des molécules :

A partir de 8 OA on obtient 8 OM. 2 types de structures électroniques peuvent avoir lieu :

- lorsque la différence entre l'énergie des OM  $2s$  et  $2p$  est importante, l'interaction s-p est négligeable, la succession des OM est la suivante :  $(\sigma_{2s}) < (\sigma_{2s}^*) < (\sigma_z) < (\pi_x, \pi_y) < (\pi_x^*, \pi_y^*) < (\sigma_z^*)$ .
- Quand il y a interaction, on a l'ordre suivant :  $(\sigma_{2s}) < (\sigma_{2s}^*) < (\pi_x, \pi_y) < (\sigma_z) < (\pi_x^*, \pi_y^*) < (\sigma_z^*)$ .

Les OM  $\pi_x$  et  $\pi_y$  d'une part et  $\pi_x^*$  et  $\pi_y^*$  d'autre part ont la même énergie.

#### e- Exemples de molécules $A_2$ :

$F_2$  :

-  $F(z=9) : 1s^2 2s^2 2p^5$

- seules les OA de valence ( $2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^1$ ) entrent dans la formation de la liaison chimique.

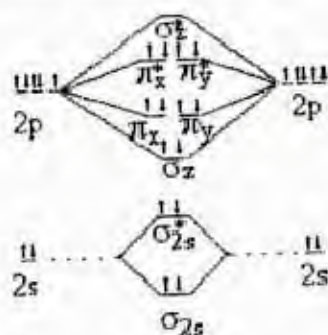
On a donc  $2 \times 7 = 14$  électrons à caser dans les OM.

- la structure électronique :  $(\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_z)^2 (\pi_x, \pi_y)^2 (\pi_x^*, \pi_y^*)^4$ .

- le nombre de liaison :  $i = 1/2(8-6) = 1$ .

- diagramme de Lewis :  $F-F$

- Diagramme énergétique :



$O_2$  :

-  $O(z=8) : 1s^2 2s^2 2p^4$

- les OA de valence  $2s^2 2p^4$ , donc  $2 \times 6 = 12$  électrons à caser dans les OM.

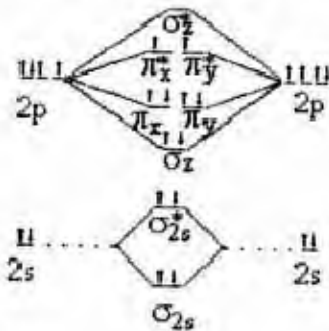
- la structure électronique :  $(\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_z)^2 (\pi_x, \pi_y)^2 (\pi_x^*, \pi_y^*)^2$ .



-le nombre de liaison :  $i = 1/2(8-4)=2$ .

-diagramme de Lewis :  $O=O$  (le modèle de Lewis n'explique pas le paramagnétisme de la molécule d' $O_2$ , mais la présence de 2 électrons célibataires sur  $(\pi_x^*, \pi_y^*)$  montre bien cette propriété).

-Diagramme énergétique :



$N_2$  :

Dans ce cas la différence d'énergie entre les niveaux 2s et 2p est faible, il y a donc une interaction s-p, par conséquent  $\sigma_z$  devient moins stable que  $(\pi_x, \pi_y)$ .

- $N(z=7) : 1s^2 2s^2 2p^3$

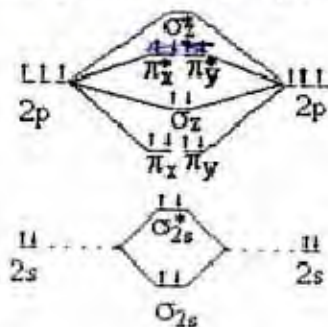
-les OA de valence  $2s^2 2p^3$ , donc  $2 \times 5 = 10$  électrons à caser dans les OM.

-la structure électronique :  $(\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_x, \pi_y)^4 (\sigma_z)^2$

-le nombre de liaison :  $i = 1/2(8-2)=3$ .

-diagramme de Lewis :  $N \equiv N$

-Diagramme énergétique :



$Ne_2$  :

Dans ce cas  $i=0$  donc cette molécule n'existe pas.

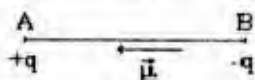
### II-3-Molécules diatomiques hétéronucléaires : Type AB

Dans le cas d'une molécule homonucléaire ( $A_2$ ), la répartition des électrons de liaison est symétrique par rapport à l'axe internucléaire A-A et au plan médiateur de cet axe. La liaison est purement covalente. Elle est dite apolaire (non polaire). En revanche, dans une molécule hétéronucléaire AB, la différence d'EN entre A et B entraîne une densité électronique plus

importante sur l'atome le plus électronégatif. La répartition des électrons de liaison est dissymétrique, la liaison est dite polarisée.

### II-3-1-Moment dipolaire

La molécule AB ( $\chi_B \gg \chi_A$ ) est polaire, elle est caractérisée par un moment dipolaire permanent ;  $\vec{\mu} = q\vec{AB}$ ,  $q = \delta e$  ;  $0 < \delta < 1$  ;  $\delta$  : charge partielle) ;  $|\vec{\mu}| = \delta |\vec{AB}|$



$\mu = ql$  en Cm ou en Debye(D).

Le Debye est définie de telle façon que le moment dipolaire de 2 charges  $+e$  et  $-e$  séparées par un 1 Å est  $\mu = 4,8D$ .

$$\mu = el = 1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 10^{-10} \text{ Cm} = 4,8D \Rightarrow 1D = (1,6/4,8) \cdot 10^{-29} \text{ Cm} = (1/3) \cdot 10^{-29} \text{ Cm}.$$

Dans le cas d'une molécule AB :  $\mu = ql = \delta el = \delta l \cdot 1,6 \cdot 10^{-29} \text{ Cm} = 4,8\delta D$ , l en Å.

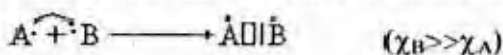
Exemple : HF :  $\mu = 1,83D$ ,  $l = 0,92\text{Å}$  ; calculer  $\delta$  ?

On sait que  $\chi_H = 2,3$  et  $\chi_F = 4$  alors HF est polaire :  $\text{H}^{\delta+} \text{-----} \text{F}^{\delta-}$

$$\delta = \mu / 4,8 \cdot l = 1,83 / 4,8 \cdot 0,92 = 0,41.$$

### II-3-2-La liaison ionique

La liaison ionique est le cas extrême de la liaison covalente. Ce type de liaison est rencontré dans les molécules formées d'atomes d'électronégativités très différentes.



Il y a transfert d'un électron de A vers B.

### II-3-3-Caractère ionique partiel d'une liaison.

Le moment dipolaire des molécules peut être mesuré expérimentalement, ses valeurs permettent de définir le caractère ionique partiel d'une liaison. En effet, selon l'état réel d'une liaison, il existe 3 types de situations :

A—B : aucun transfert, forme purement covalente,  $\mu_{\text{Cov}} = 0$ .

$\text{A}^+ \text{B}^-$  : transfert total, forme purement ionique,  $\mu_{\text{ion}} = 4,8l$ .

$\text{A}^{\delta+} \text{B}^{\delta-}$  : transfert partiel, forme réelle,  $\mu_{\text{exp}} = 4,8\delta$ .

l est la distance de liaison.

Le pourcentage de caractère ionique est défini selon Pauling par :  $\% \text{ionique} = (\mu_{\text{exp}} / \mu_{\text{ion}}) \cdot 100$

$$\% \text{ionique} = (4,8\delta / 4,8l) \cdot 100 = \delta \cdot 100.$$

Exemple : HF :  $\mu_{\text{exp}} = 1,83D$ ,  $l = 0,92\text{Å}$  ;  $\mu_{\text{ion}} = 4,8l = 4,3 \cdot 0,92 = 4,42D$

$$\% \text{ionique} = (1,83 / 4,42) \cdot 100 = 41\%.$$

On peut écrire HF, comme :  $\text{H}^{+0,41} \text{-----} \text{F}^{-0,41}$ .



### II-3-4-Diagramme énergétique d'une molécule AB.

Dans le cas des molécules AB, le recouvrement est axial. Il ne peut s'effectuer que selon la symétrie de révolution autour de l'axe internucléaire et entre les OA d'énergies voisines.

Exemple : la molécule HF.

Seules les OA :  $F_{2s}$  et  $H_{1s}$  ou  $F_{2pz}$  et  $H_{1s}$  qui peuvent se recouvrir (en tenant compte de leur symétrie).

L'énergie de ces OA est :  $H_{1s} : -13,6\text{eV}$  ;

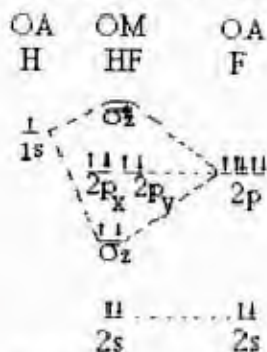
$F_{1s} : -686\text{eV}$  ;  $F_{2s} : -40,2\text{eV}$  et  $F_{2pz} : -18,6\text{eV}$ .

Quand on examine leur énergie, on constate qu'il ne peut y avoir de combinaison qu'entre  $F_{2pz}$  et  $H_{1s}$ , ce qui donne naissance à 2 OM,  $\sigma_z$  liante et  $\sigma_z^*$  antiliante.

$$\sigma_z = c_1 H_{1s} + c_2 F_{2pz} \quad \text{et} \quad \sigma_z^* = c_3 H_{1s} - c_4 F_{2pz}$$

$c_1 \neq c_2 \neq c_3 \neq c_4$   $c_2 > c_1$  car F est plus électronégatif que H.

Les OA  $2s$ ,  $2p_x$  et  $2p_y$  non utilisées donnent des OM de même énergie que ces OA. On les appelle OM non liantes. Elles restent localisées sur F (doublets libres).

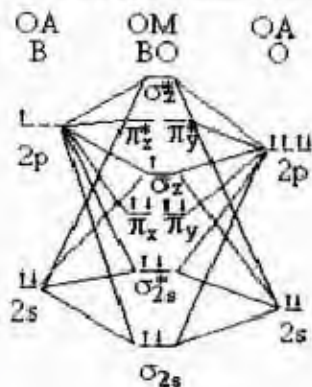


-la structure électronique :  $(2s)^2(\sigma_z)^2(2p_x, 2p_y)^4$ .

-le nombre de liaison :  $i = 1/2(2-0) = 1$ .

-diagramme de Lewis :  $H-F$

Dans ce type de molécules, il y a souvent interaction s-p du fait de l'énergies voisines de ces OA. Ce qui conduit à un diagramme tel que celui de la molécule BO suivant:



$(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_x, \pi_y)^4(\sigma_z)^2$ ,  $i=1$ . Paramagnétique.



ETUSUP.com

Programmmation  
**Cours**  
Electricité  
Physique  
Résumés  
Analyse  
Livres  
**Exercices**  
Contrôles Continus  
Langues  
Thermodynamique  
Multimedia  
**Divers**  
Economie  
Travaux Dirigés  
Chimie Organique  
Informatique  
Optique  
Chimie  
Diapo  
Algèbre  
Corrigés  
Mathématiques  
Mécanique  
Travaux Pratiques  
Droit

et encore plus..